

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/024817 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 47/00, C08K 3/08 長野市 南花台 5 丁目 10 番 8 号 Osaka (JP). 小谷 徹 (ODANI, Toru) [JP/JP]; 〒982-0833 宮城県 仙台市 太白区 八木山 弥生町 1 番 10-5-B102 Miyagi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011597
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 10 日 (10.09.2003) (74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大阪市 北区 天神橋 2 丁目 北 2 番 6 号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ:  
特願2002-267341 2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本章一 (MATSUMOTO, Akikazu) [JP/JP]; 〒586-0077 大阪府 河内
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER WITH DISPERSED FINE METAL PARTICLES, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, METAL ION-CONTAINING POLYMER FOR USE IN THE PRODUCTION, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属微粒子分散高分子およびその製造方法、並びにその製造に用いる金属イオン含有高分子およびその製造方法

(57) Abstract: A lamellar crystalline organic polymer containing acid groups and/or an ammonium salt thereof, such as an ammonium salt of polymuconic acid, is mixed with a substance having a metal ion, such as an alkali metal ion, to prepare a metal ion-containing polymer having a structure in which the metal ions have been intercalated between the sheets of the lamellar crystalline organic polymer having acid groups. Subsequently, a metal ion exchange reaction is conducted if necessary. Thereafter, the metal ions are reduced to yield fine metal particles. Thus, a polymer with dispersed fine metal particles is obtained which comprises the crystalline organic polymer and fine metal particles dispersed therein.

(57) 要約: ポリムコン酸のアンモニウム塩等のような、酸性基および/またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、アルカリ金属イオン等の金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製する。次いで、必要に応じて金属イオンの交換反応を行った後、金属イオンを還元して金属微粒子を生成させることにより、結晶性有機高分子中に金属微粒子が分散された金属微粒子分散高分子を得る。

WO 2004/024817 A1

## 1

## 明 細 書

金属微粒子分散高分子およびその製造方法、並びにその製造に用いる金属イオン含有高分子およびその製造方法

## 技術分野

- 5       本発明は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）、光学材料、電子材料等として好適に用いることができる、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子およびその製造方法と、上記金属微粒子分散高分子の製造中間体として好適に用いられ、
- 10       また、それ自体で抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒等として好適に用いることができる金属イオンを含有する有機高分子（金属イオン含有高分子）およびその製造方法とに関するものである。

## 背景技術

- 15       有機／無機複合化に関しては多くの研究があり、有機高分子に無機材料を複合化させた有機／無機複合材料も開発されている。

- 例えば、金属イオンをゲストとして取り込める有機高分子として、ポリエチレンオキシドやその類似体、それらを側鎖に含むグラフトポリマー等が、アルカリ金属イオン等の金属イオンをゲストとして取り込むことはよく知られ、イオン伝導材料として利用されている（文献1：高分子学会編、「電子機能材料」、共立出版株式会社、1992年、p. 279～290参照）。
- 20

## 2

また、高分子配位子に対して銅、鉄、コバルト、ロジウムなどの遷移金属を配位させた高分子量の有機金属錯体が知られている（文献2：戸嶋直樹、金子正夫、関根光男著、「高分子新素材 One Point-25 高分子錯体」、共立出版株式会社、1990年、p. 1～13（特に第4頁の図1. 2）参照）。このような高分子量の有機金属錯体は、材料として使いやすい、複合化が容易、高機能化などの特徴がある。また、機能としては、合成（触媒、試薬）機能、分離機能、生理機能、物性機能などがある。

また、金属微粒子を含む有機高分子として、銀微粒子や金微粒子と有機高分子とを複合化させる技術が種々知られている。例えば、（1）金コロイドとカチオン性高分子との交互吸着により、明瞭な構造を持つ超格子構造を作製する技術、（2）真空蒸着で金属ナノ粒子をつくり、低温でトラップした後、高分子で安定化して複合体をつくる物理的な高分子－金属ナノ粒子複合体の合成法、（3）ポリ（N－ビニルー2－ピロリドン）（PVP）等の高分子安定化剤の存在下、金イオン、白金イオン、パラジウムイオン、ロジウムイオン、イリジウムイオンなどの金属イオンを還元剤で還元する化学的な高分子－金属ナノ粒子複合体の合成法等が知られている（文献3：日本化学会編、「季刊化学総説No. 42 無機有機ナノ複合物質」、学会出版センター、1999年、p. 135～159参照）。また、比較的分子量の大きい（炭化水素鎖の鎖長が炭素数6～12程度）カチオン性イソニトリル保護剤を用いて貴金属ナノ粒子を調製する技術が知られている（文献4：米澤徹、「カチオン性イソニトリル保護剤を用いた貴金属ナノ粒子の調製」、高分子加工、（株）高分子刊行会、第51巻、第8号、2002年8月、p. 343

～ 3 4 7 参照）。

また、例は限られているが、インターカレーションを利用した層状構造を有する有機／無機複合材料が知られている。例えば、グラファイト、粘土鉱物、金属酸化物などの無機の層状物質を用い、ゲスト分子として有機物をインターカレートした有機／無機複合材料が知られている。

一方、近年、本発明者等は、ムコン酸誘導体やソルビン酸誘導体の結晶重合で得られる、カルボキシル基を含む層状の結晶性有機高分子がインターカレーションのホスト化合物として機能し、アルキルアミンなどの有機ゲスト分子を結晶中に可逆的に取り込む（インターカレートする）ことができることを報告している（文献 5：小谷徹、松本章一、「全無溶媒プロセスによる有機層間化合物の合成」、マテリアルステージ、（株）技術情報協会、第 1 巻、第 1 1 号、2 0 0 2 年 2 月、p. 4 8 ～ 5 2 参照）。

しかしながら、上記文献 1 ～ 4 に記載されているような従来の有機／無機複合材料に用いられてきた有機高分子あるいは比較的高分子量の有機化合物はすべて、非晶性または部分結晶性の有機高分子であった。非晶性もしくは部分結晶性の有機高分子は、結晶性有機高分子と比較して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性の点で劣る。そのため、従来の有機／無機複合材料もこのような各種特性の点で改善の余地があると考えられる。

また、一般に、有機高分子と無機物質とは相溶性が悪いため、材料全体に均一に分散させることは困難である。そのため、従来の金属微粒子

と有機高分子との複合化においては、多くの場合（特に物理的方法の場合）、数ナノから十数ナノメートルの大きさの金属微粒子を有機高分子中に分散させることが難しく、金属微粒子の特性を十分に生かすことができない。

5        また、従来知られている、インターカレーションを利用した層状構造を有する有機／無機複合材料はすべて、ホスト化合物として無機物質を用い、ゲスト分子として有機物をインターカレートしたものである。層状構造を有する有機高分子に対してゲスト分子として無機物をインターカレートした有機／無機複合材料は知られていない。

10        また、本発明者等が上記文献 5 で報告している層状の結晶性有機高分子に対するインターカレーションは、有機化合物をゲスト分子として導入するものであり、層状構造を有する有機高分子に対してゲスト分子として金属イオンをインターカレートした例は知られていない。

## 15        発明の開示

本発明は、上記従来の問題に鑑みなされたものであり、その目的は、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子および  
20        その製造方法、並びにその製造中間体として好適に用いられる新規な金属イオン含有高分子およびその製造方法を提供することにある。

本発明は、金属イオンであるアルカリ金属イオン等が、層状の結晶性有機高分子に対してインターカレーション反応で層間に導入可能であり、かつ、銀イオン等の貴金属イオンともイオン交換可能であり、また、

還元によって金属微粒子を生成することを見出しなされたものである。

本発明は、層状の結晶性有機高分子中に金属イオンをゲスト物質としてインターカレーション反応により導入し、さらに、必要に応じてイオン交換を行った後、還元を行うことによって金属微粒子を結晶性有機高分子中で生成させ、ナノレベル（数ナノから十数ナノメートル）の大きさの金属微粒子が結晶性有機高分子中に分散した新規な無機／有機複合材料を提供するものである。

本発明の金属微粒子分散高分子は、上記の課題を解決するために、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子であって、金属イオンを、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にインターカレートした後、還元することによって得られるものである。

上記構成によれば、固体の分子レベルの層状構造を保ったまま反応が進行するインターカレーションの特性を利用して、結晶性有機高分子の層状構造を保ったまま、金属イオンが結晶性有機高分子の層状構造中に導入された後、還元されることによって、ナノレベルの大きさの金属微粒子が結晶性有機高分子の層状構造中に均一に分散された状態となっている。それゆえ、上記構成の金属微粒子分散高分子は、高い抗菌活性や触媒作用を示すと考えられる。また、上記構成の金属微粒子分散高分子は、生成する金属微粒子の大きさが数ナノメートルであり、その微粒子の大きさに応じて可視領域に特徴的な吸収特性を示すので、光学材料や電子材料としても好適であると考えられる。

また、上記構成によれば、金属微粒子を層状の結晶性有機高分子と複合化した新規な有機／無機複合材料であるので、非晶質または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して、熱安定性、難燃

性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性の向上が図れる。

したがって、上記構成によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで  
5 有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子を提供できる。

本発明の金属微粒子分散高分子の製造方法は、上記の課題を解決するために、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高  
10 分子の製造方法であって、酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製するステップと、上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微  
15 粒子を生成させるステップとを含む。

上記方法によれば、結晶性有機高分子の層状構造中にインターカレーションにより金属イオンを導入することができ、また、この金属イオンの光還元によりナノサイズの金属微粒子を結晶性有機高分子中で生成し、金属微粒子分散高分子を得ることができる。これにより、ナノレベル  
20 の大きさの金属微粒子が結晶性有機高分子の層状構造中に均一に分散された状態の金属微粒子分散高分子を製造することができる。また、上記方法では、層状の結晶性有機高分子と金属イオンを含む物質とを混合するだけで金属イオンが均一に分散した金属イオン含有高分子を調製することができる。

したがって、上記方法によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子を簡便な操作で製造することができる。

- 5       本発明の金属イオン含有高分子は、上記の課題を解決するために、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を有している。

- 10       前記金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適な新規の金属イオン含有高分子を提供することができる。また、上記金属イオン含有高分子自体も、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）、光学材料、電子材料等として利用可能である。

- 15       また、上記金属イオン含有高分子も、金属微粒子分散高分子と同様、金属イオンを層状の結晶性有機高分子と複合化した新規な有機／無機複合材料であるので、非晶質または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性の向上が図れる。

- 20       したがって、上記構成によれば、金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を提供できる。

本発明の金属イオン含有高分子の製造方法は、上記の課題を解決するために、酸性基またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高



分子と、金属イオンを含む物質とを混合する。

上記方法によれば、層状の結晶性有機高分子と金属イオンを含む物質とを混合するだけで金属イオンが均一に分散した金属イオン含有高分子を製造することができる。したがって、上記方法によれば、前述した金属  
5 属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を簡便に製造することができる。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照  
10 した次の説明で明白になるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、ポリムコン酸の I R スペクトルを示すグラフである。

図 2 は、ポリムコン酸リチウムの I R スペクトルを示すグラフである

15 。

図 3 は、ポリムコン酸ナトリウムの I R スペクトルを示すグラフである。  
る。

図 4 は、ポリムコン酸カリウムの I R スペクトルを示すグラフである

。

図 5 は、粉末 X 線回折測定結果を示すグラフであり、(a) はポリム  
20 コン酸、(b) はポリムコン酸リチウム、(c) はポリムコン酸ナトリウム、(d) はポリムコン酸カリウムの測定結果を示す。

図 6 は、硝酸銀水溶液を用いた銀イオン交換反応によって得られたポリムコン酸銀の E P M A 分析結果を示す図である。

図 7 は、低濃度の硝酸銀メタノール溶液を用いた銀イオン交換反応によって得られたポリムコン酸銀の E P M A 分析結果を示す図である。

図 8 は、銀イオン交換反応前後の粉末 X 線回折測定結果を示すグラフであり、( a ) はポリムコン酸ナトリウム、( b ) は銀イオン交換反応  
5 によって得られたポリムコン酸銀の測定結果を示す。

図 9 は、銀微粒子分散結晶性有機高分子の S E M 像 ( 倍率 6 0 0 倍 ) を示す図である。

図 1 0 は、銀微粒子分散結晶性有機高分子の T E M 像 ( 倍率 2 0 0 0 0 倍 ) を示す図である。

10 図 1 1 は、銀微粒子分散結晶性有機高分子の T E M 像 ( 倍率 5 0 0 0 0 0 倍 ) を示す図である。

図 1 2 は、銀微粒子分散結晶性有機高分子の紫外可視拡散反射スペクトルを示すグラフである。

## 15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の一形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、本明細書において、「結晶性有機高分子」とは、結晶化した有機高分子 ( 一般には、これを結晶化の度合いにかかわらず結晶性高分子と呼んでいる ) のうち、結晶化していない部分 ( 非晶部 ) を全くあるいは僅かししか含まず、ほぼ結晶化した部分のみからなる有機高分子を指す  
20 ものとする。このようなほぼ結晶化した部分のみからなる有機高分子は、種類が限られており、トポケミカル重合で得られるものが代表的である。これに対し、「部分結晶性の有機高分子」とは、従来知られている

結晶性を持つ有機高分子（一般に結晶性高分子と呼ばれているもの）の多くが相当するものであり、有機高分子を溶液あるいは熔融状態から溶媒の蒸発あるいは冷却によって固化（結晶化）させたときに、有機高分子全体が完全に結晶化できないため、結晶化していない部分（非晶部）を含むものである。両者は、粉末X線回折によって明確に区別することができる。すなわち、部分結晶性の有機高分子の粉末X線回折プロフィールには、結晶性の鋭いピークと、非晶性のブロードなピークとの両方が観察される。これに対し、本発明で用いる「結晶性有機高分子」では、非晶性のブロードなピークが観察されず、結晶性の鋭いピークのみが観察される。また、「層状の結晶性有機高分子」とは、層状結晶構造を持つ結晶性有機高分子を指す。

本発明に係る金属微粒子分散高分子は、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子であって、金属イオンを、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にインターカレートした後、還元することによって得られるものである。

上記の酸性基を有する層状の結晶性有機高分子としては、カルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子が好ましく、カルボキシル基を有するジエンの重合体がより好ましく、ポリムコン酸結晶およびポリソルビン酸結晶が最も好ましい。

上記金属微粒子としては、銀、金、白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）、ニッケル、銅、亜鉛等の少なくとも1種の遷移金属微粒子が好ましく、貴金属元素の微粒子、すなわち、銀、金、および白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）からなる群より選ばれる少

なくとも1種の微粒子が特に好ましい。これにより、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）等として好適に利用可能な金属微粒子分散高分子を提供できる。また、貴金属のナノ微粒子は、バルク状態とは異なる電氣的、光学的特性を示すことが知られており、特異な機能の発現が期待される。そのため、貴金属のナノ微粒子は、光学材料や電子材料としての用途にも使用できると考えられる。なお、上記金属イオンとしては、上記金属微粒子に対応する金属イオンを用いればよい。

本発明に係る金属微粒子分散高分子は、ホスト化合物としての酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがゲスト分子としてインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製するステップと、上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生成させるステップとを含む製造方法によって製造される。

上記酸性基を有する層状の結晶性有機高分子としては、カルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子が好ましく、カルボキシル基を有するジエンの重合体がより好ましく、ポリムコン酸結晶およびポリソルビン酸結晶が最も好ましい。

次に、金属イオン含有高分子の製造方法について説明する。

本発明に係る金属イオン含有結晶性有機高分子の製造方法としては、酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合する方法が好ましい。

上記金属イオンを含む物質としては、特に限定されるものではないが、金属の水酸化物を用いることが好ましい。これにより、金属イオンを効率的に結晶性有機高分子の層間に導入することができる。

## 1 2

また、金属イオンを含む物質を上記結晶性有機高分子と混合する際には、上記結晶性有機高分子を溶媒中に含浸あるいは分散させることが好ましく、金属イオンを含む物質の溶液中に上記結晶性有機高分子を含浸あるいは分散させることがより好ましい。これにより、金属イオンを効率的に結晶性有機高分子の層間に導入することができる。上記溶媒としては、金属イオンを対イオンから解離させることができ、かつ、結晶性有機高分子が溶解しないものであればどのような溶媒を用いてよく、メタノールやイソプロパノール等のアルコールをはじめとして、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン；*t e r t*-ブチルメチルエーテル等のエーテル；1，2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；トルエン等の芳香族炭化水素；ヘキサン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒を用いることができる。これらのうち、アルコール、特にメタノールが好ましい。金属イオンを含む物質の溶液は、金属イオンの導入効率を高めるために、0.25 mol/L以上の濃度であることが好ましく、1 mol/L以上の濃度であることが特に好ましい。

また、金属イオンとしてアルカリ金属イオン以外の金属イオン、特に貴金属元素イオンを導入する場合、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子またはカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子と、アルカリ金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にアルカリ金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子（アルカリ金属イオン含有高分子）を調製した後、上記金属イオン含有高分子中のアルカリ金属イオンを、アルカリ金属イオン以外の金属イオンにイオン交換することが好ましい。これにより、結晶性有機高分子の層間に対して、金

## 13

属イオンを直接的に導入する場合よりも効率的に金属イオンを導入することができる。

イオン交換の方法としては、例えば、アルカリ金属イオン以外の金属イオンを含む物質を水やアルコール等の溶媒中に溶解させた溶液に対して、アルカリ金属イオンがインターカレートされた金属イオン含有高分子を  
5 含浸させる方法を用いることができる。アルカリ金属イオン以外の金属イオンを含む物質としては、金属イオンが銀イオンである場合、硝酸銀の溶液が好適である。また、硝酸銀の溶液は、イオン交換効率を高めるために、 $0.25 \text{ mol/L}$ 以上の濃度であることが好ましく、  
10  $1 \text{ mol/L}$ 以上の濃度であることが特に好ましい。

上記酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子としては、スルホン酸基および／またはそのアンモニウム塩、カルボン酸および／またはそのアンモニウム塩等を有する層状の結晶性有機高分子が挙げられるが、カルボン酸アンモニウム基（一般式  $-COO^-Z^+$ ； $Z^+$ は、 $NH_4^+$ 、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオン）を有する層状の結晶性有機高分子またはカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子が特に好ましい。

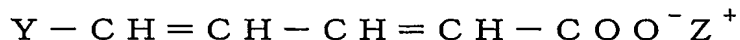
次に、上記の製造方法に用いるカルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子について説明する。  
20

カルボン酸アンモニウム基を有する結晶性有機高分子は、層状構造をもち、カルボン酸アンモニウム基を有する結晶性有機高分子であれば、特に制限なく用いることができるが、カルボン酸アンモニウム基を有する共役ジエンの重合体、例えばポリムコン酸アンモニウムやポリソルビ

ン酸アンモニウム、ポリブタジエンカルボン酸アンモニウムなどが好ましく、ポリムコン酸アンモニウムおよびポリソルビン酸アンモニウムがさらに好ましい。

カルボン酸アンモニウム基を有する結晶性有機高分子は、カルボン酸アンモニウム基を有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま重合させる方法により得られる。

カルボン酸アンモニウム基を有する結晶状態のモノマーは、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するものであればよいが、共役ジエン部分を有するものが好ましい。したがって、上記モノマーは、カルボキシル基を有する共役ジエンであることが好ましい。上記共役ジエンとしては、以下の一般式



で表されるものが代表的である。ここで、Yは、カルボキシル基、カルボキシル基誘導体基（エステル基、アミド基、カルボン酸アンモニウム基等）、官能基を有してもよい炭化水素基、または水素から選択される。Z<sup>+</sup>は、前述の通りである。なお、上記一般式で表される共役ジエンにおいて、共役ジエン部分の炭素に直接結合している水素の一部を炭化水素基に置換してもよい。

上記カルボン酸アンモニウム基を有するモノマーは、カルボキシル基を有する共役ジエンと、アミンとを、溶媒等の液体媒質中で、あるいは液体媒質の非存在下で混合させて、カルボキシレートイオンとアンモニウムイオンとをイオン結合させることにより得ることができる。このとき、混合方法としては、液体媒質の非存在下で混合する方法が、液体媒質の分離操作や再結晶が不要であり、カルボン酸アンモニウム基を有す

るモノマーを簡便に製造することができるので、より好ましい。また、液体媒質の非存在下で混合する場合、反応速度を高めるために乳鉢中で結晶をすりつぶしながら混合することが好ましい。

上記カルボキシル基を有する共役ジエンとしては、例えば、ムコン酸  
5 ((Z, Z) - ムコン酸、(E, E) - ムコン酸、または (E, Z) - ムコン酸) 等の  $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和二塩基性カルボン酸；ソルビン酸、ブタジエンカルボン酸、アルキル置換ブタジエンカルボン酸等の  $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和一塩基性カルボン酸等が挙げられる。

上記アミンとしては、特に限定されるものではなく（常温で固体でも  
10 液体でも気体でもよい）、メチルアミン、エチルアミン、n - プロピルアミン、n - ブチルアミン、イソブチルアミン、sec - ブチルアミン、tert - ブチルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、エタノールアミン、ベンジルアミン、ドデシルアミン、1 - ナフチルメチルアミン等の第1級アミン；第2級アミン；アンモニア等が挙げられる。  
15 これらのうち、アミンとしては、カラム構造を作り易いことから、第1級アミンが好ましい。また、アミンとして、カラム構造を作り易い分子構造（例えば、ベンゼン環を有する基、ナフタレン環を有する基、長鎖アルキルを有する基等）を持つアミン、具体的には、炭素数7以上（より好ましくは炭素数9以上）の直鎖アルキルアミンまたはアリール  
20 基を持つアミンであることが好ましく、ベンジルアミン、ドデシルアミン、および1 - ナフチルメチルアミンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましく、1 - ナフチルメチルアミンが特に好ましい。

カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子は、上述



したカルボン酸アンモニウム基を有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま、重合させる方法により得ることができる。このとき、モノマー分子は、層状結晶の結晶格子の支配下で最小限の動きを伴って重合し、トポケミカル重合が進行する。これにより、繰り返し構造単位の数が、一般に10～10,000,000の範囲内、典型的には100～100,000である層状結晶構造の結晶性有機高分子が生成する。

このとき、重合方法としては、液体媒質の非存在下で重合する方法が、液体媒質の分離操作や再結晶が不要であり、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子を簡便に製造することができるので、より好ましい。また、液体媒質の非存在下で混合する場合、反応速度を高めるために乳鉢中で結晶をすりつぶしながら混合することが好ましい。

上記カルボキシル基を有する結晶状態のモノマーの重合方法は、カルボキシル基を有する結晶状態のモノマーに対し、結晶状態において可視光（太陽光）、紫外線、X線、 $\gamma$ 線等の放射線を照射することにより重合させる放射線重合（光固相重合）であってもよく、加熱によって重合を進行させる熱重合であってもよい。

放射線重合と熱重合とを比較すると、透過性の高いX線や $\gamma$ 線を用いた放射線重合の場合、結晶全体で均一に開始反応が起こり、歪みや欠陥が特に少ない重合体結晶が作成できる。したがって、得られる結晶の純度の点では放射線重合（特にX線や $\gamma$ 線を用いた場合）が有利である。一方、熱重合の場合、紫外線、X線、 $\gamma$ 線等による放射線重合と比べはるかに簡単な装置で重合を行うことができる、X線や $\gamma$ 線等を用いた場合のような被曝の危険性が全くなく安全性が高い等の利点がある

。また、熱重合では、温度を制御するだけで結晶性有機高分子を容易に製造することができる。また、一定温度で熱重合を行えば、結晶状態のモノマーを一定温度に保持することができるので、重合を結晶全体で重合させることができ、均質な（歪の少ない高品質の）結晶性有機高分子を得ることができる。なお、上記熱重合と放射線重合とを併用してもよく、その場合、重合の速度を顕著に加速することができる。

熱重合の場合、重合温度は、得られたモノマーが重合を開始する温度であればよいが、上記モノマーの融点あるいは分解温度より低い温度、つまり、モノマーの結晶構造が変化しない温度であることが好ましい。

これにより、モノマーを結晶状態に保持したまま熱重合を行うことができる。ここで、融点より低い温度は、モノマーが融解を開始する温度より低い温度であることが好ましい。さらに、（Z，Z）-ムコン酸アンモニウムの分解温度より低い温度は、モノマーが分解を開始する温度より低いことが好ましい。さらに、熱重合における温度は、モノマーが分解を開始する温度以上の場合には、モノマーの重合の速度が速く、かつ上記重合の速度と分解の速度と差が大きい温度であることが好ましい。

次に、カルボキシル基を有する結晶性有機高分子について説明する。

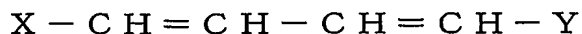
カルボキシル基を有する結晶性有機高分子は、層状構造を有し、カルボキシル基を有する結晶性有機高分子であれば、特に制限なく用いることができるが、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体、例えばポリムコン酸やポリソルビン酸、ポリブタジエンカルボン酸などが好ましく、ポリムコン酸およびポリソルビン酸がさらに好ましい。

カルボキシル基を有する結晶性有機高分子は、分解可能なカルボキシル基誘導体基を少なくとも1つ有する結晶状態のモノマーを、結晶状態

のまま、重合させた後、加水分解する方法により得ることができる。

モノマーが有する分解可能なカルボキシル基誘導体基とは、カルボキシル基から誘導される置換基であって、かつ、加水分解や熱分解によってカルボキシル基に変換可能な置換基である。上記分解可能なカルボキシル基誘導体基としては、例えば、カルボキシル基とアルコールとを反応させることにより得られるエステル基（一般式  $-COOR$ ；Rは炭化水素基で表される置換基）、カルボキシル基とアミンまたはアンモニウムとを反応させることにより得られるカルボン酸アンモニウム基等が挙げられる。したがって、分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーとは、言い換えれば、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有する、分解可能なカルボン酸誘導体、例えば、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するエステル、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するカルボン酸アンモニウム等である。なお、分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、1分子中に異なる2種類以上のカルボキシル基誘導体基を有するものであってもよい。

また、上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するものであればよいが、共役ジエン部分を有するものが好ましい。したがって、上記モノマーは、分解可能なカルボキシル基誘導体基を有する共役ジエンであることが好ましい。上記共役ジエンとしては、以下の一般式



で表されるものが代表的である。ここで、XとYとは互いに独立であり、Xはエステル基やカルボン酸アンモニウム基等の分解可能なカルボキシル基誘導体基から選択され、Yは、カルボキシル基、カルボキシル基

誘導体基（エステル基、アミド基、カルボン酸アンモニウム基等）、官能基を有してもよい炭化水素基、または水素から選択される。エステル基、アンモニウム塩等のカルボキシル基誘導体基は、例えば、 $\text{COOR}^1$ 、 $\text{COONH}_4$ 、 $\text{COONH}_3\text{R}^2$ などとして表すことができる。ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して、官能基を有してもよい炭化水素基であり、結晶状態においてカラム構造を作り易い分子構造を持つ基（例えば、ベンゼン環を有する基、ナフタレン環を有する基、長鎖アルキル（特に、炭素数8以上であることが好ましい）を有する基等）を有することが好ましい。なお、上記一般式で表される共役ジエンにおいて、共役ジエン部分の炭素に直接結合している水素の一部を炭化水素基に置換してもよい。

上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、 $\text{X}$ がエステル基である場合、ムコン酸、ソルビン酸、ブタジエンカルボン酸、アルキル置換ブタジエンカルボン酸等のようなカルボキシル基を有する共役ジエンと、アルコールとを混合し、従来公知の方法で縮合することにより得ることができる。この場合、加熱を伴うことなく縮合することが好ましく、例えば、縮合剤等を用いることができる。

上記アルコールとしては、特に限定されるものではなく、メタノール、エタノール、クロロエタノール、ブromoエタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、ベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、ブromoベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、エトキシベンジルアルコール、フェノキシベンジルアルコール、ナフチルメチルアルコール、ドデシルアル

## 20

コール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール等の第1級アルコール；第2級アルコール；第3級アルコール等が挙げられ、第1級アルコールがより好ましい。これらのうち、結晶状態においてカラム構造を作り易い分子構造を持つアルコール、  
5 具体的には、ベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、プロモベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、エトキシベンジルアルコール、フェノキシベンジルアルコールからなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましく、クロロベンジルアルコール、プロモベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコールが特に好ましい。  
10

上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、Xがカルボン酸アンモニウム基である場合、すなわちカルボン酸アンモニウム基を有するモノマーである場合には、前述した通りの方法で製造できる。  
。

15 上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有する層状の結晶性有機高分子は、上述した分解可能なカルボキシル基誘導体基を少なくとも1つ有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま、重合させることにより得られる。このときの重合方法としては、前述した放射線重合および／または熱重合を採用できる。

20 次に、上記重合により得られたカルボキシル基誘導体基を有する層状の結晶性有機高分子を分解して、カルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子に変換し、結晶性有機高分子から脱離したアミンやアルコールなどを除去してカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子を単離する。このときの分解の方法としては、層状結晶構造を保持できる方

## 21

法であればよく、結晶を加熱することにより熱分解する方法や、塩酸等の酸を用いてカルボキシル基誘導体基を有する層状の結晶性有機高分子を固相加水分解する方法などを用いることができる。これらの方法のうち、液体媒質を使用しない点で、熱分解による方法がより好ましい。なお、酸を用いて加水分解する方法としては、例えば、2, 5-ポリムコン酸アンモニウムの結晶を塩酸のメタノール溶液（水を含む）または水溶液に含浸させる方法がある。

以上のようにして、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子またはカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子から、金属イオン含有結晶性有機高分子が得られる。

本発明に係る金属微粒子分散高分子の製造方法では、次に、上記の金属イオン含有結晶性有機高分子に対し、上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生成させる。

金属イオンの還元反応は、還元剤としてアルコールを用いる方法、還元剤として水素ガスを用いる方法、 $\text{NaBH}_4$ 、ヒドラジン、アルキルボラン等の化学還元剤を用いる方法、種々のエネルギーを用いて分解還元する方法、たとえば可視光、紫外光などを用いる光還元法、 $\gamma$ 線照射法、熱分解法、電気化学的方法、超音波を用いる方法などで行うことができるが、光結晶性有機高分子の層状結晶構造を確実に保持できるように、温和な条件で行うことが好ましい。具体的には、金属イオンが銀イオンや金イオンである場合、可視光や紫外光などを用いる光還元によって還元を行うことが好ましい。また、金属イオンが、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムなどの白金族元素の陽イオンである場合、アルコールを還元剤として用いるなどの温和な還元条件で還元を行うことが

好ましい。

以上のようにして、本発明に係る金属微粒子分散高分子が得られる。  
本発明に係る金属微粒子分散高分子は、各種用途に利用可能であり、高  
分子材料、有機合成、触媒、電気・電子材料分野での応用展開が期待で  
5 きる。例えば、銀微粒子を含む金属微粒子分散高分子は、抗菌剤、抗か  
び剤、酸化触媒、光学材料、電子材料などとして利用可能である。また  
、銀微粒子以外の金属微粒子、例えば、金微粒子、白金族元素（ルテニ  
ウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）微粒子  
、ニッケル微粒子、銅微粒子、亜鉛微粒子等を含む金属微粒子分散高分  
10 子は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触  
媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）、光学材  
料、電子材料などとして利用可能である。

また、以上の説明では、本発明に係る金属イオン含有高分子を金属微  
粒子分散高分子の製造方法における製造中間体として用いていたが、本  
15 発明に係る金属イオン含有高分子は、それ自体で各種用途に利用可能で  
ある。例えば、金属イオンとして銀イオンを含む金属イオン含有高分子  
は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒などとして利用することができる。ま  
た、金属イオンとして、銀イオン以外の金属イオン、例えば金イオン、  
白金族元素イオン、銅イオン、亜鉛イオン等を含む金属イオン含有高分  
20 子は、抗菌剤、抗かび剤、反応触媒（異性化、水素化、ヒドロホルミル  
化、ヒドロシリル化などを含む）などとして利用することができる。

次に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこ  
れらにより何ら限定されるものではない。

〔測定装置・条件〕

## 23

以下の実施例における I R スペクトル（赤外吸収スペクトル）は、日本分光株式会社製のフーリエ変換赤外分光光度計「H e r c h e l F T - I R - 4 3 0」を用いて、K B r 錠剤法で測定した。

また、以下の実施例における粉末 X 線回折は、理学電機株式会社製の  
5 X 線回折測定装置「R I N T 2 1 0 0」を用いて、C u K  $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  の条件で測定した。

また、以下の実施例における E P M A（Electron Probe MicroAnalys  
er；電子プローブ微量分析器）分析は、エネルギー分散型 X 線検出器を  
装備した E P M A（日本電子株式会社製の「J S M - 5 8 0 0 型」）を  
10 用いて、加速電圧 2 0 k V の条件で測定した。

また、以下の実施例における S E M（走査型電子顕微鏡）像は、株式会社日立製作所製の S E M「S - 3 5 0 0」を用いて、加速電圧 2 5 k V の条件で撮像した。

また、以下の実施例における T E M（透過型電子顕微鏡）像は、日本  
15 電子株式会社製の T E M「J E M - 2 0 0 0 F X 型」を用いて、加速電圧 2 0 0 k V の条件で撮像した。

また、以下の実施例における紫外可視拡散スペクトルは、積分球装置を装備した日本分光株式会社製の紫外可視分光光度計「V - 5 5 0 D S」を用いて測定した。

20 [ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの合成]

まず、光固相重合によりトポケミカル重合（結晶状態を保持したままでの重合）が可能な結晶（カルボン酸アンモニウム基含有モノマー）である（Z，Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶の合成を行った



## 24

(Z, Z) - ムコン酸の結晶 0.9291 g ( $6.54 \times 10^{-3}$  mol) と、常温で液体であるベンジルアミン 1.4012 g ( $1.31 \times 10^{-2}$  mol) とを、常温で、乳鉢で 30 分すりつぶし反応させた。

反応により得られた生成物の IR スペクトルは、カルボキシル基に基づく  $1710 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく  $1560 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークが確認された。また、反応により得られた生成物は、粉末 X 線回折測定において、溶媒中での反応後に再結晶によって単離を行う従来の方法で作成した (Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶の回折パターンと同じ回折パターンを示した。これらにより、反応が定量的に進行し、(Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

次に、合成した (Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶に対し、高圧水銀灯を用いて 30℃ で 72 時間、紫外線を照射した。これにより、(Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムの光固相重合が進行し、溶媒に不溶の生成物が得られた。照射終了後、メタノールで未反応の単量体 ((Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウム) を抽出し、生成物を単離したところ、針状結晶が得られた。

単離された生成物の IR スペクトルにおいて、共役ジエンによる  $1580 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピークが消失したことにより、(Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムが重合し、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子としての 2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの針状結晶が生成したことが確認された。2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの収率は 30 % であった。

[実施例 1]

## 25

前述の方法で合成したカルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子としての2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウム0.2925 gを、金属イオンを含む物質としての1 mol/L水酸化リチウムのメタノール溶液20 mLに30分間含浸させた。

5 反応後のIRスペクトルには、図2に示すように、2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムのフェニル基に由来する多くのピークが消失し、 $1586\text{ cm}^{-1}$ にカルボキシレートの吸収がみられた。このことから、反応生成物として、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶（層状の結晶性高分子）の層間にリチウムイオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸リチウム（金属イオン含有高分子）が定量的に得られたことが確認された。なお、参考のために、2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの熱分解により得られた2, 5-ポリムコン酸のIRスペクトルを図1に示している。

15 また、粉末X線回折測定において、図5の（b）に示すように、回折ピークが得られたことから反応後も結晶性を保持していることを確認した。なお、参考のために、2, 5-ポリムコン酸の粉末X線回折測定結果を図5の（a）に示している。

## 〔実施例2〕

20 実施例1と同様に、前述の方法で合成した2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶0.2881 gを水酸化ナトリウムの1 mol/Lメタノール溶液20 mLに30分間含浸させることで、ナトリウム塩への変換を行った。

反応後のIRスペクトルには、図3に示すように、ベンジルアンモニウム塩のフェニル基に由来する多くのピークが消失し、 $1576\text{ cm}^{-1}$

## 26

にカルボキシレートの吸収がみられた。反応生成物として、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にナトリウムイオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸ナトリウム（金属イオン含有高分子）が定量的に得られたことが確認された。

- 5 粉末X線回折測定において、図5の(c)に示すように、回折ピークが得られたことから、反応後も結晶性（層状結晶構造）を保持していることが確認された。

このようにして得られたポリムコン酸ナトリウムは、水や0.1 mol/L以下の水酸化ナトリウム水溶液には溶解してしまい層状構造を保持できないが、0.25 mol/L以上の高濃度の水酸化ナトリウム水溶液には不溶であった。このため、ポリムコン酸ナトリウムは、0.25 mol/L以上の高濃度の水酸化ナトリウム水溶液中では、層状構造を保持したままイオン交換可能であることがわかった。低濃度の水溶液でポリムコン酸ナトリウムが溶解するのは、結晶性有機高分子中の層間のイオン濃度が高いため、浸透圧により水が層内に浸入するためと考えられる。

なお、ポリムコン酸ベンジルアンモニウム結晶を固相加水分解や熱分解によってポリムコン酸結晶に変換、単離した後に、同様の反応を行ってもポリムコン酸ナトリウムが得られた。

20 〔実施例3〕

実施例1と同様に、前述の方法で合成した2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶0.1945 gを水酸化カリウムの1 mol/Lメタノール溶液20 mLに30分間含浸させることで、カリウム塩への変換を行った。

## 27

反応後の I R スペクトルには、図 4 に示すように、ベンジルアンモニウム塩のフェニル基に由来する多くのピークが消失し、 $1572\text{ cm}^{-1}$  にカルボキシレートの吸収がみられた。このことから、反応生成物として、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にカリウムイオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸カリウム（金属イオン含有高分子）が定量的に得られたことが確認された。

粉末 X 線回折測定において、図 5 の (d) に示すように、回折ピークが得られたことから反応後も結晶性（層状結晶構造）を保持していることが確認された。

## 〔実施例 4〕

実施例 2 で合成したポリムコン酸ナトリウム  $0.057\text{ g}$  を硝酸銀の  $1\text{ mol/L}$  水溶液  $10\text{ mL}$  に 1 時間含浸させることで、ナトリウムイオンから銀イオンへのイオン交換を行った。反応後の結晶性有機高分子の E P M A 分析において、図 6 に示すように、ナトリウムイオンに基づくピークが確認されず、銀イオンに由来するピークが確認された。このことから、結晶性高分子が固体状態を保ったまま、ナトリウムイオンが定量的に銀イオンに変換され、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶の層間に銀イオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸銀（金属イオン含有高分子）の結晶が得られたことがわかった。

また、この 2, 5-ポリムコン酸銀結晶の粉末 X 線回折では、図 8 に示すように、ポリムコン酸ナトリウム結晶に対して回折パターンが変化していることが確認された。

## 〔実施例 5〕

実施例 4 と同様のイオン交換反応を、硝酸銀の  $1\text{ mol/L}$  水溶液 1

0 mL に代えて、低濃度の硝酸銀溶液（硝酸銀の 0.1 mol/L メタノール溶液）を用いる以外は実施例 4 と同様の条件で行った。

反応後の結晶性有機高分子（2,5-ポリムコン酸銀の結晶）の E P M A 分析において、図 7 に示すように、銀イオンに由来するピークは確認されたが、ナトリウムイオンによるピークも明らかに認められた。したがって、実施例 4 と実施例 5 とを比較すると、実施例 4 の方がナトリウムイオンから銀イオンへの変換率が高いことが分かった。

#### 〔実施例 6〕

実施例 4 で得られた 2,5-ポリムコン酸銀の結晶に高圧水銀灯を用いて 1 時間光照射することにより、銀イオンの光還元を行った。その結果、銀微粒子が生成し、結晶性有機高分子が暗紫色に着色した。すなわち、2,5-ポリムコン酸結晶中に銀微粒子が分散された結晶性有機高分子（銀微粒子分散高分子）が得られた。

銀微粒子分散高分子の S E M 像（走査型電子顕微鏡写真）の観察において、図 9 に示すように、繊維状のポリマー構造が確認され、銀イオンを銀微粒子へ変換した後も、出発原料であるポリムコン酸ベンジルアンモニウムの針状結晶の形態が保持されていることが確認された。

また、銀微粒子分散高分子の低倍率の T E M 像（透過型電子顕微鏡写真）では、図 10 に示すように、銀微粒子分散高分子の針状結晶部分（結晶性有機高分子部分）が色の濃い部分として確認できた。また、銀微粒子分散高分子の結晶性有機高分子部分を拡大した T E M 像では、図 11 に示すように、多くの黒い銀微粒子の粒が確認された。これらの T E M 像の観察から、結晶性有機高分子中に銀微粒子が均一に分散していることが確認できた。また、銀微粒子の粒径は、数 nm ～ 数十 nm である

ことがわかった。結晶性有機高分子中で光還元により銀微粒子を生成することで、微粒子が大きく成長することが抑制されていると考えられる。

得られた銀微粒子分散結晶性有機高分子の紫外可視拡散反射スペクトルにおいて、図12に示すように、銀微粒子の生成に基づく可視領域での吸収（450nm付近）が確認された。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子を提供できる。

すなわち、上記構成の金属微粒子分散高分子は、金属微粒子を含有しているので高い抗菌活性や触媒作用を示すと考えられ、抗菌剤、抗かび剤、参加触媒、反応触媒等として好適に用いることができる。また、上記構成の金属微粒子分散高分子は、生成する金属微粒子の大きさに応じて可視領域に特徴的な吸収特性を示すので、光学材料や電子材料として、好適に用いることができると考えられる。

さらに、非晶質または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複

## 30

合材料に比較して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性を向上した有機／無機複合材料として、金属微粒子分散高分子を提供することができる。

また、本発明によれば、前述した金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を提供できる。

上記金属イオン含有高分子もまた、上記金属微粒子分散高分子と同様に、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒、光学材料、電子材料等として利用可能である。さらに、非晶質または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に比較して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性を向上することができる。

## 31

## 請求の範囲

1. 有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子であって、

5 金属イオンを、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にインターカレートした後、還元することによって得られるものである金属微粒子分散高分子。

2. 上記結晶性有機高分子は、カルボキシル基を有するジエンの重合体である請求の範囲第1項に記載の金属微粒子分散高分子。

10 3. 上記結晶性有機高分子は、カルボン酸アンモニウム基を有する請求の範囲第1項または第2項に記載の金属微粒子分散高分子。

4. 上記金属微粒子は、遷移金属から選ばれる少なくとも1種の微粒子である請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の金属微粒子分散高分子。

15 5. 上記金属微粒子は、銀、金、および白金族元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の微粒子であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の金属微粒子分散高分子。

6. 有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子の製造方法であって、

20 酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を有する金属イオン含有高分子を調製するステップと、

上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生



## 3 2

成させるステップとを含む金属微粒子分散高分子の製造方法。

7. 上記金属イオンが銀イオンまたは金イオンである場合、光還元によって金属イオンを還元する請求の範囲第6項に記載の金属微粒子分散高分子の製造方法。

5        8. 上記金属イオンが白金族元素の陽イオンである場合、還元剤を用いて、金属イオンを還元する請求の範囲第6項に記載の金属微粒子分散高分子の製造方法。

9. 上記結晶性有機高分子は、カルボキシル基を有するジエンの重合体である請求の範囲第6項に記載の金属微粒子分散高分子の製造方法。

10       10. 酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を有する金属イオン含有高分子。

11. 上記結晶性有機高分子は、カルボキシル基を有するジエンの重合体である請求の範囲第10項に記載の金属イオン含有高分子。

12. 上記金属イオンは、アルカリ金属、銀、金、および白金族元素  
15       からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属のイオンである請求の範囲第10項または第11項に記載の金属イオン含有高分子。

13. 酸性基またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合する金属イオン含有高分子の製造方法。

20       14. 上記金属イオンを含む物質は、金属の水酸化物である請求の範囲第13項に記載の金属イオン含有高分子の製造方法。

15. 上記混合は、上記金属イオンを含む物質の溶液中に、上記結晶性有機高分子を含浸または分散することによって行う請求の範囲第13項または第14項に記載の金属イオン含有高分子の製造方法。

## 33

16. 上記金属イオンがアルカリ金属イオン以外の他の金属イオンである場合、

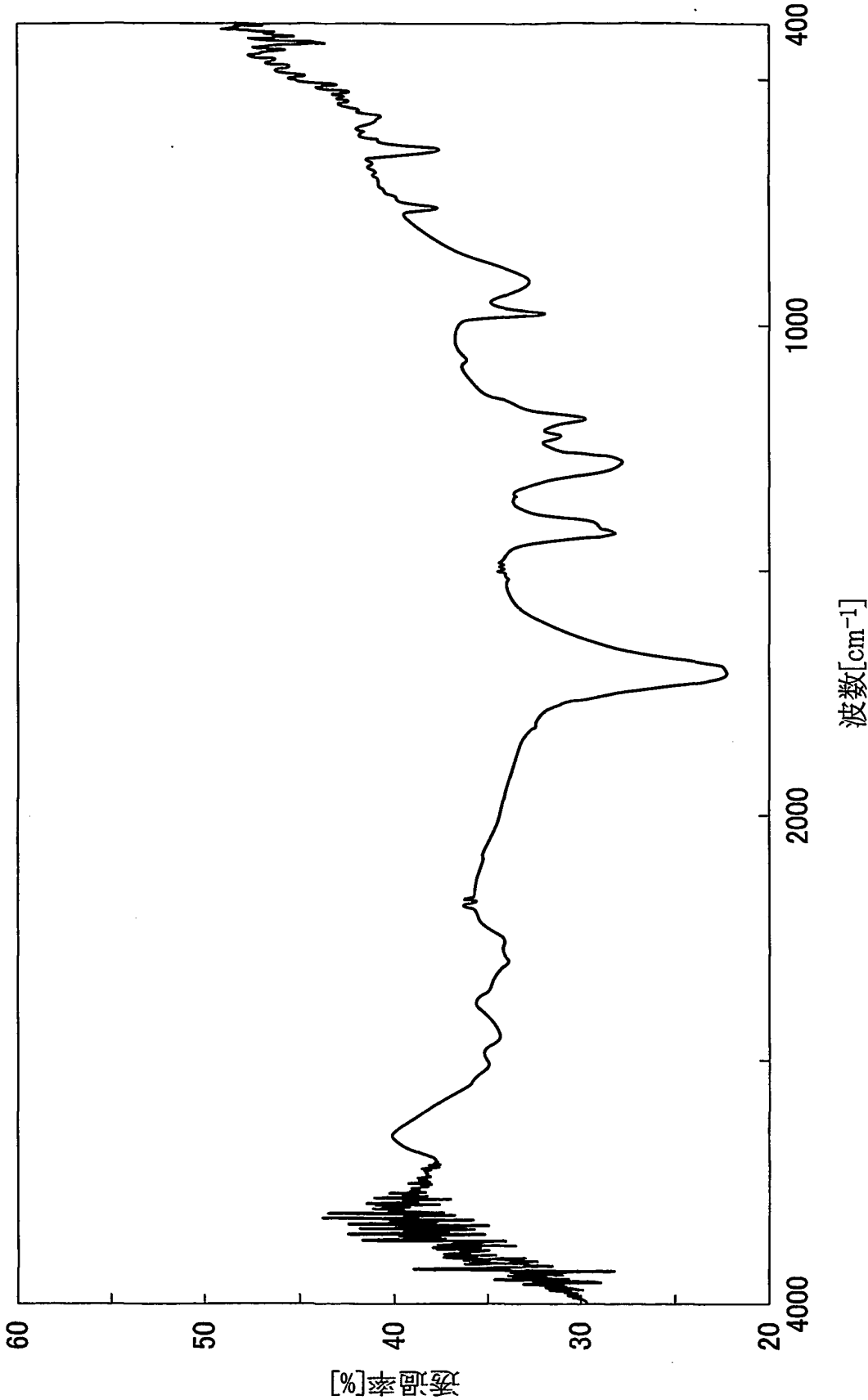
上記結晶性有機高分子とアルカリ金属イオンを含む物質とを混合して、結晶性有機高分子の層間にアルカリ金属イオンをインターカレートしてアルカリ金属イオン含有高分子を調製するステップと、

上記アルカリ金属イオン含有高分子中のアルカリ金属イオンを、他の金属イオンにイオン交換するステップとを含む請求の範囲第13項に記載の金属イオン含有高分子の製造方法。

17. 上記イオン交換は、上記他の金属イオンを含む物質の溶液中に、上記アルカリ金属イオン含有高分子を含浸することによって行う請求の範囲第16項に記載の金属イオン含有高分子の製造方法。

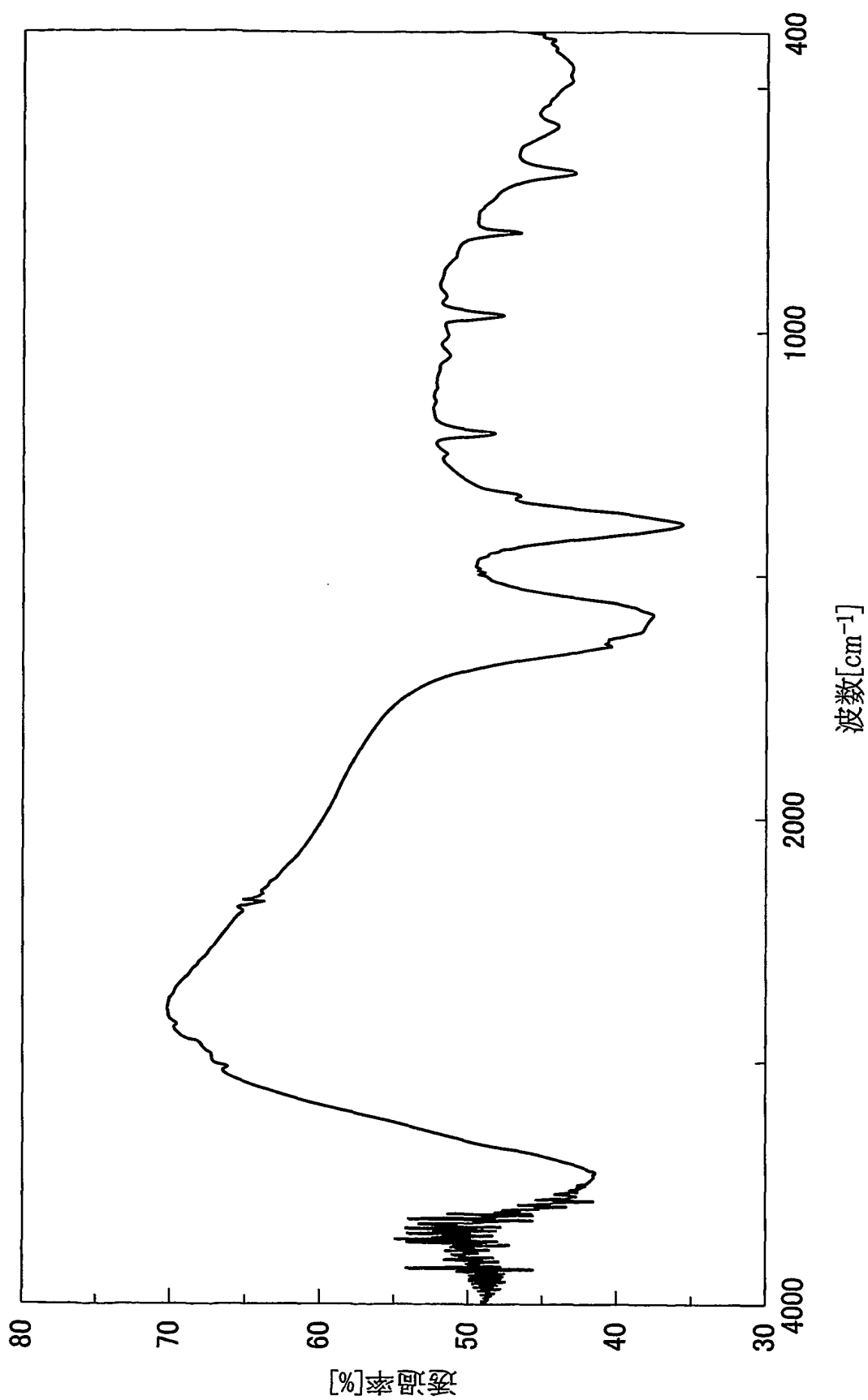
1 / 12

図1

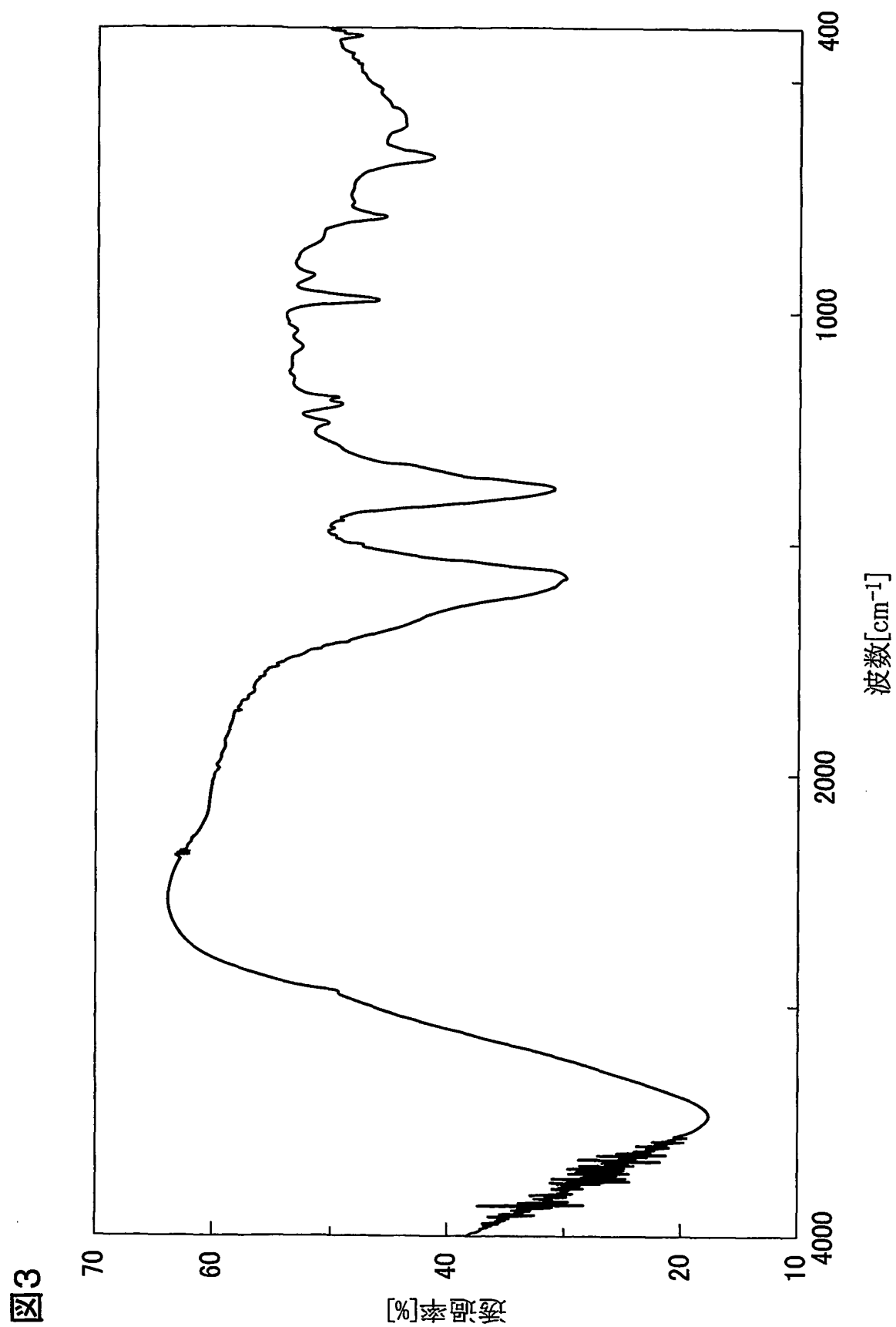


2/12

図2



3/12



4/12

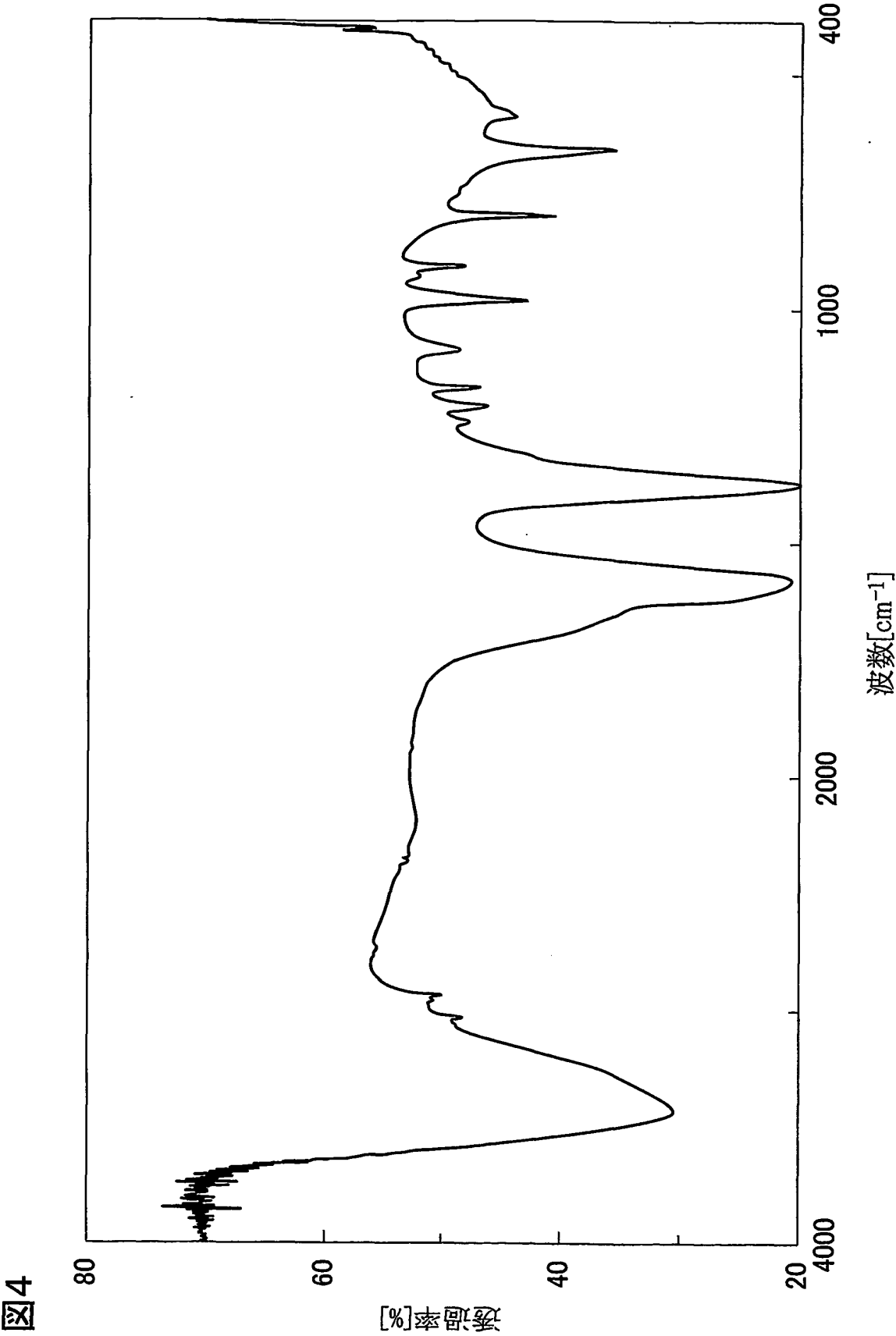


図4

図5

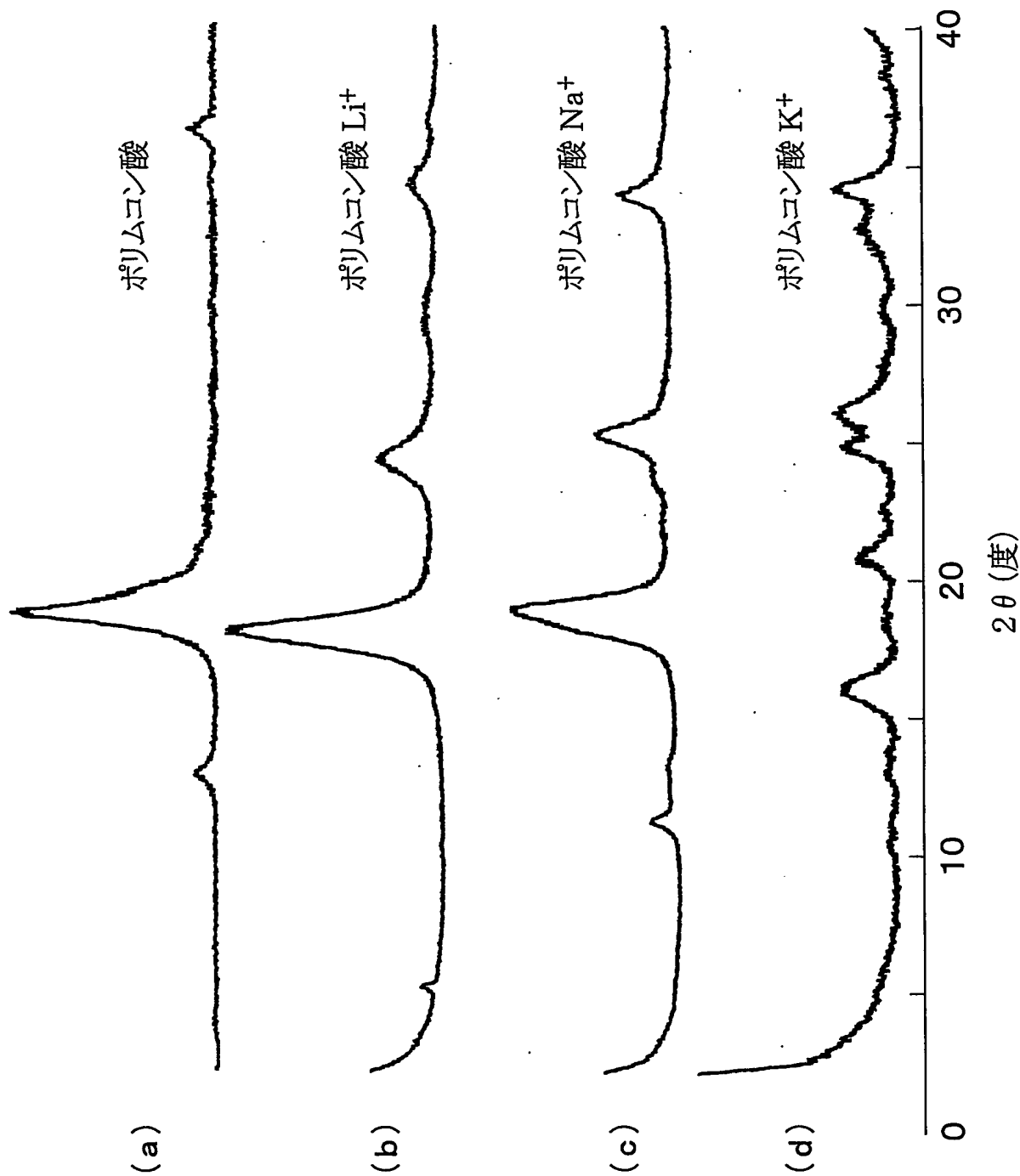
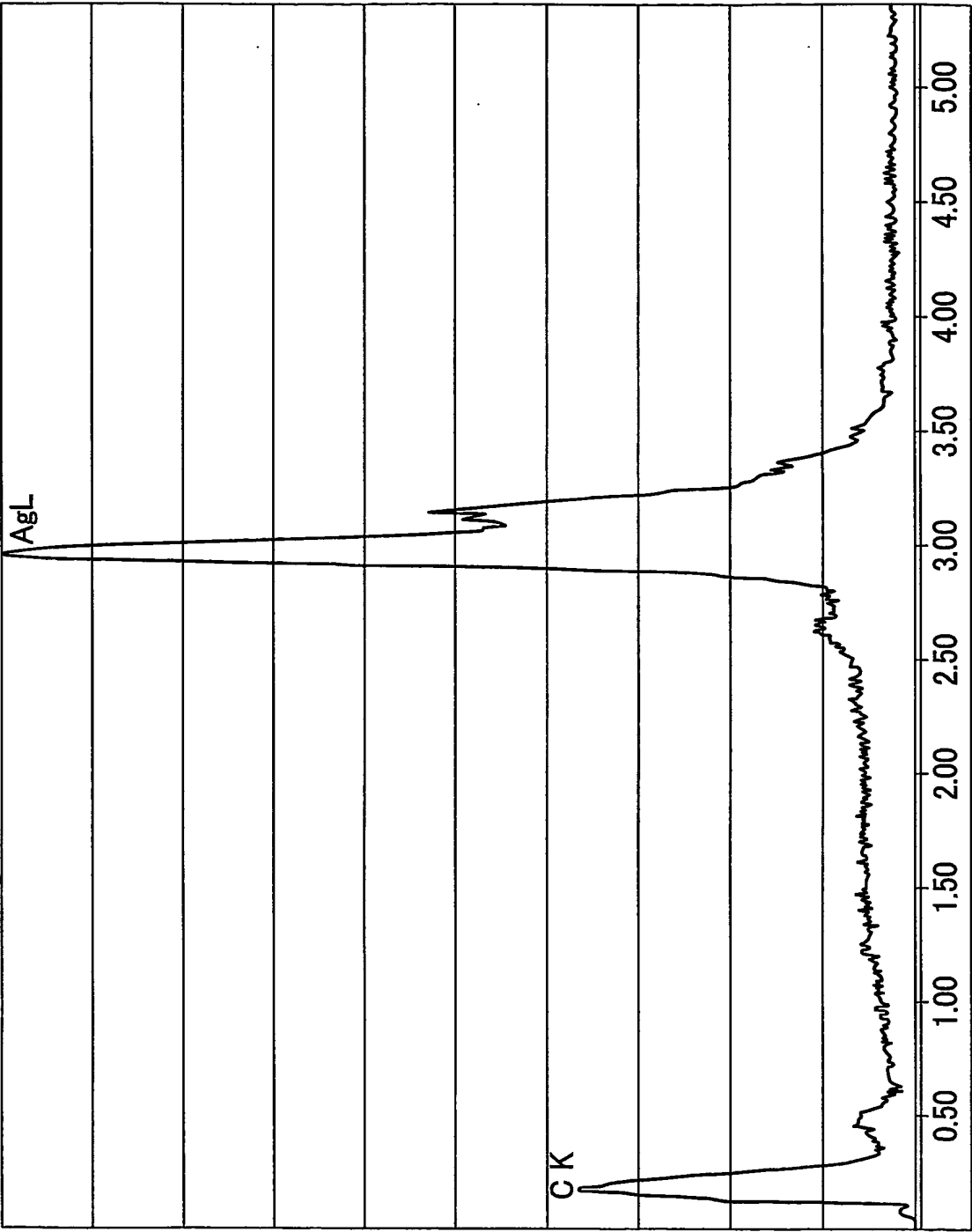


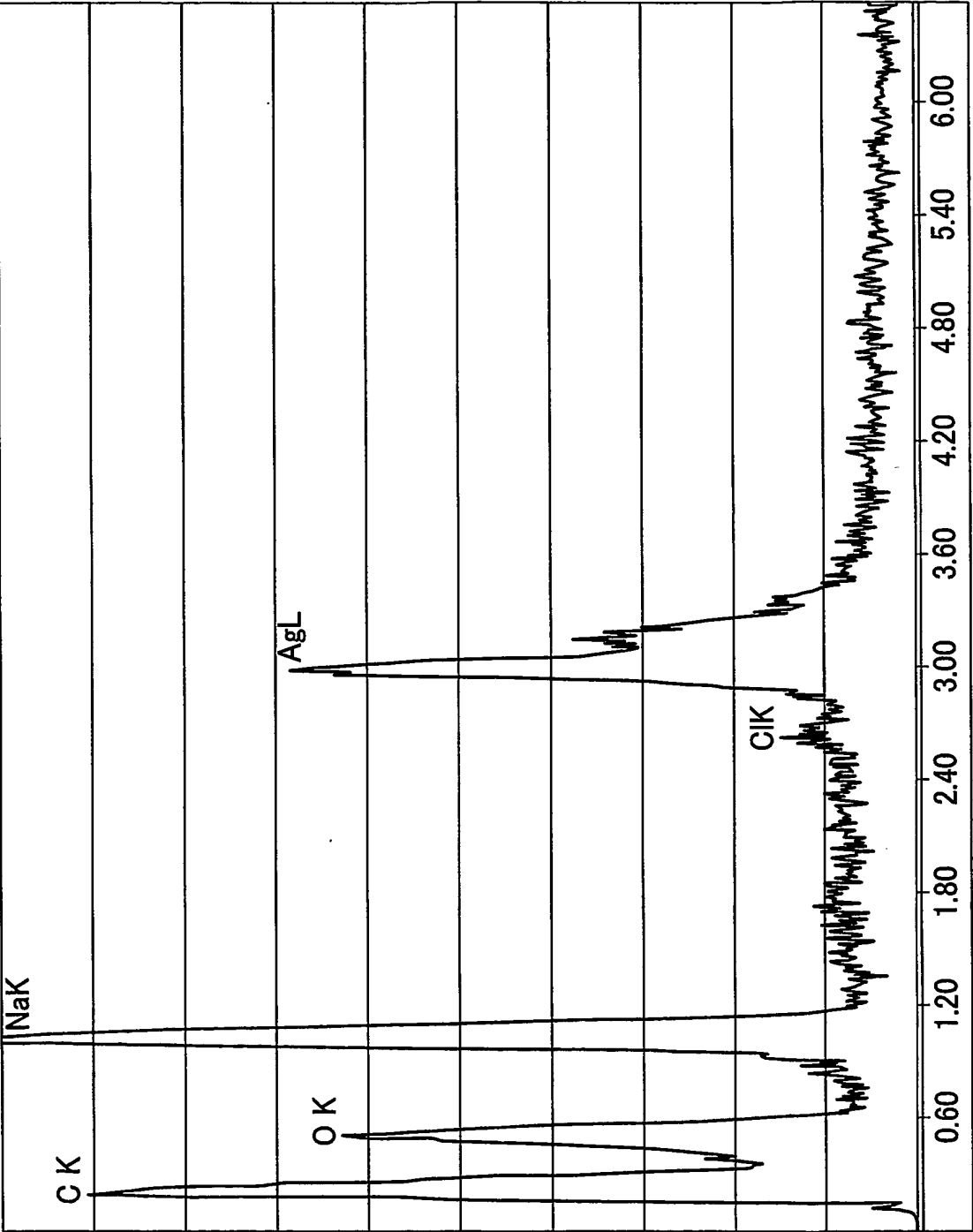
図6



化学シフト

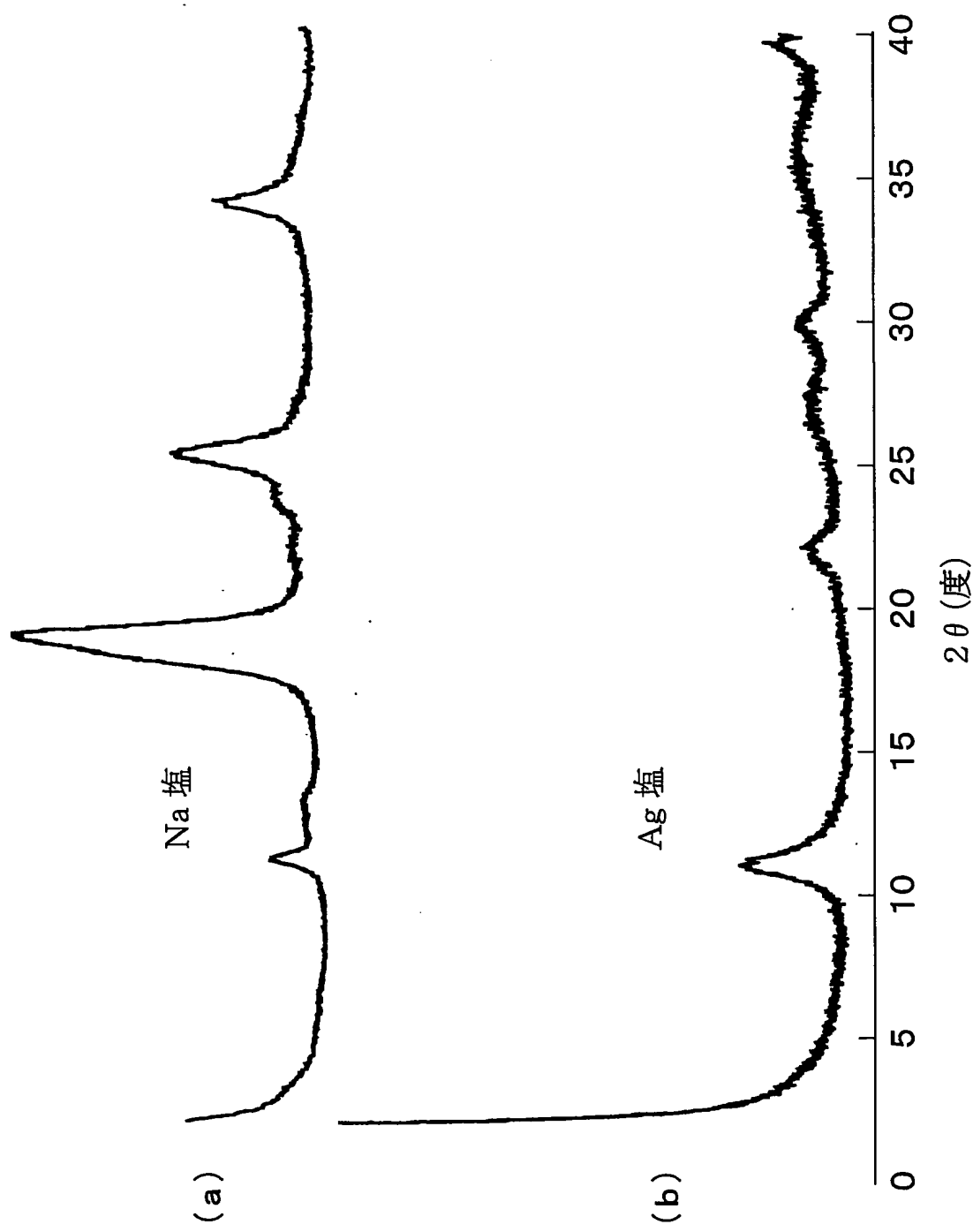


図7



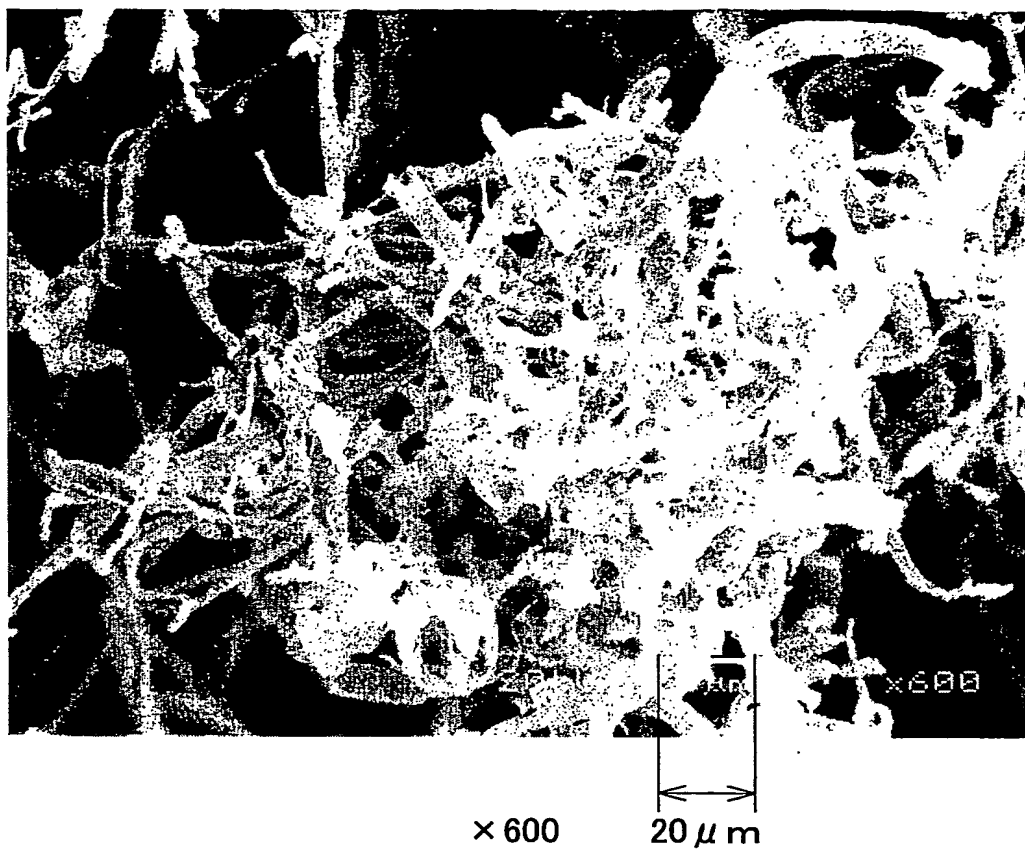
化学シフト

図8



9/12

図9



10/12

図10

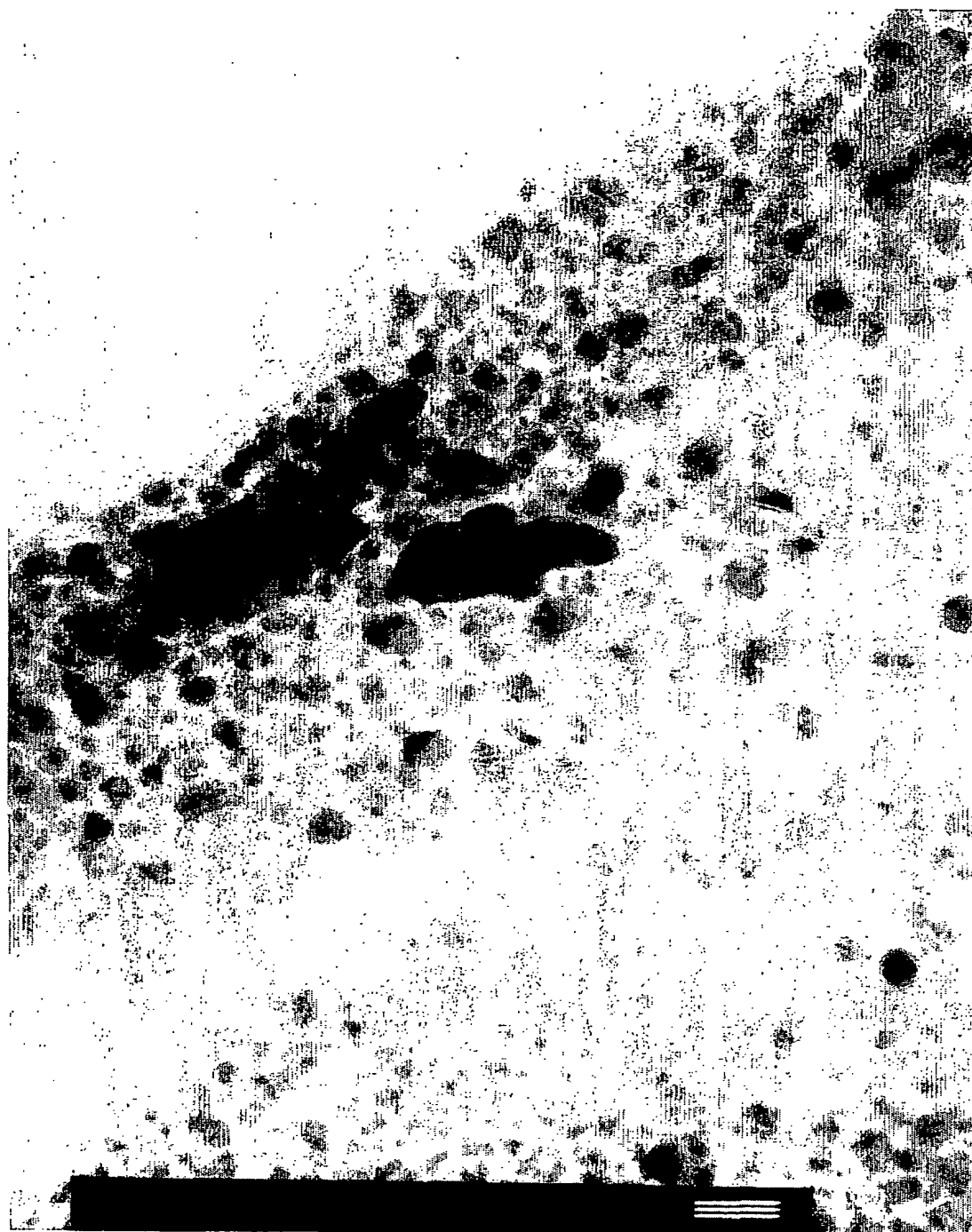


× 20,000

1 μm

11/12

図11

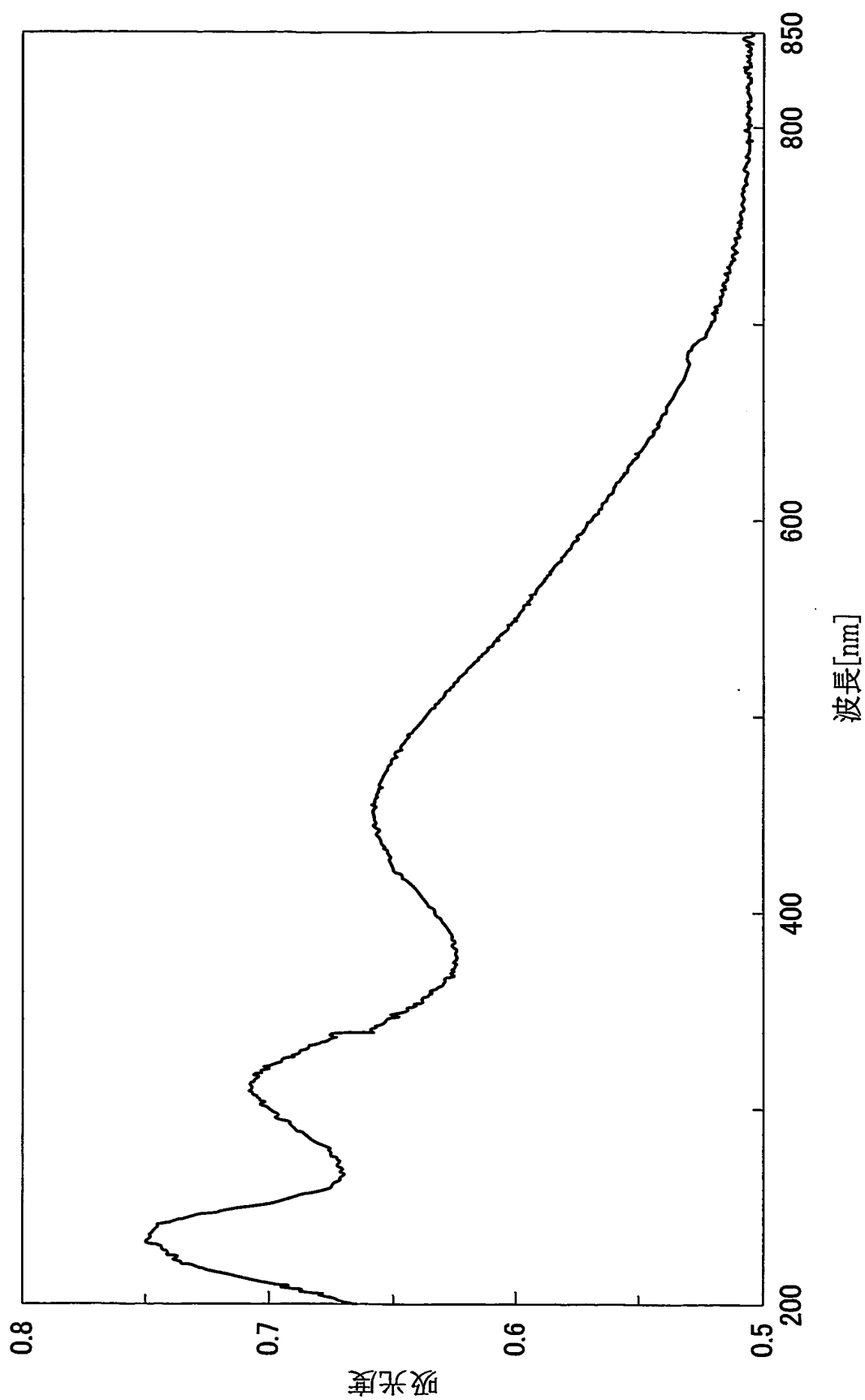


× 500.000

20nm

12/12

図12



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L47/00, C08K3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L47/00, C08K3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-179931 A (Korea Institute of Science and Technology), 26 June, 2002 (26.06.02), All references & KR 2002-043363 A & US 2002-0145132 A1	1-17
A	JP 2001-72881 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), All references (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 October, 2003 (23.10.03)

Date of mailing of the international search report  
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08L47/00, C08K3/08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08L47/00, C08K3/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-179931 A (コリア インスティテュート オブ サイェンス アント テクノロジ) 2002.06.26, 全文献 & KR 2002-043363 A & US 2002-0145132 A1	1-17
A	JP 2001-72881 A (積水化学工業株式会社) 2001.03.21, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 23.10.03	国際調査報告の発送日 2003.10.13	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 8416 (印)